

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/FR05/000703

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: FR
Number: 0408307
Filing date: 28 July 2004 (28.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 06 June 2005 (06.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 31 MARS 2005

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

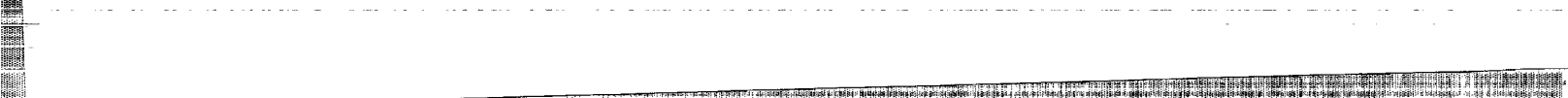
A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', enclosed within a large, loopy oval stroke.

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint-Petersbourg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr







26 bis, rue de Saint Pétersbourg - 75800 Paris Cedex 08

Pour vous informer : INPI DIRECT

0 825 83 85 87

0,15 € TTC/mn

Télécopie : 33 (0)1 53 04 52 65

Réservé à l'INPI

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354*04

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 © W / 030103

REMISE DES PIÈCES DATE 28 JUIL 2004 LIEU 69 INPI LYON N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI 0408307 DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 28 JUIL. 2004		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE COATEX S.A.S. Eric HESSANT 35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord 69730 GENAY FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) BR0134/FR-DIV			
Confirmation d'un dépôt par télécopie		<input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N° 04 03197 N°	Date 2 9 0 3 2 0 0 4 Date
Transformation d'une demande de brevet européen Demande de brevet initiale		<input type="checkbox"/> N°	Date Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Polymères obtenus par l'utilisation de composés soufres comme agents de transfert pour la polymérisation radicalaire contrôlée de l'acide acrylique et leurs applications.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input checked="" type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		COATEX	
Prénoms			
Forme juridique		Société par Actions Simplifiée (S.A.S.)	
N° SIREN		9 7 1 5 0 9 0 7 0	
Code APE-NAF		2 4 1 G	
Domicile ou siège	Rue	35 rue Ampère	
	Code postal et ville	16 9 7 3 0 GENAY	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		française	
N° de téléphone (facultatif)		N° de télécopie (facultatif)	
Adresse électronique (facultatif)			
<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»			

Remplir impérativement la 2^{ème} page



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE
page 2/2

BR2

REMISE DES PIÈCES
DATE 28 JUIL 2004
LIEU 69 INPI LYON
N° D'ENREGISTREMENT 0408307
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 191203

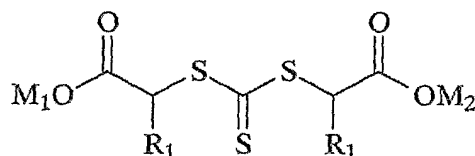
6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)		Réservé à l'INPI	
Nom	HESSANT		
Prénom	Eric		
Cabinet ou Société	COATEX S.A.S.		
Nationalité			
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel	PG n° 9563		
Adresse	Rue	35 rue Ampère	
	Code postal et ville	16 19 17 13 10 GENAY	
	Pays		
N° de téléphone (facultatif)	FRANCE		
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			
7 INVENTEUR (S)		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques	
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat		<input checked="" type="checkbox"/>	
ou établissement différé		<input type="checkbox"/>	
		Choix à faire obligatoirement au dépôt (cf. Notice explicative Rubrique 8)	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques	
		<input type="checkbox"/> Requis pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG [] [] [] [] []	
10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences	
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>	
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Pour COATEX S.A.S. Eric HESSANT (Le Mandataire)		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI 	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

POLYMERES OBTENUS PAR UTILISATION DE COMPOSES COMME AGENTS
DE TRANSFERT POUR LA POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE
DE L'ACIDE ACRYLIQUE ET LEURS APPLICATIONS

- 5 L'invention concerne des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles obtenus par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT dans l'eau d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, utilisant comme agent de transfert des composés de formule (I') :

10

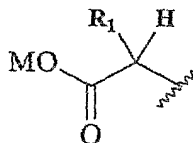


15

- où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique simple ou substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M_1 et M_2 désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

20

Ces homopolymères de l'acide acrylique et/ou ces copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles sont caractérisés en ce qu'ils ont un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 et contiennent en bout de chaîne un motif qui répond à la formule (I) :



25

- où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- et où M désigne l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin.

- 5 La méthode MALDI TOF permet de mettre en évidence la présence du motif de formule (I) en bout de chaîne des polymères selon l'invention. Cette méthode est une technique d'analyse en temps de vol par spectrométrie de masse bien connue de l'homme du métier (« Controlled radical polymerization of acrylic acid in protic media », *Macromolecules*, 2001, 34, 5370 et « Synthesis and characterization of poly(acrylic acid) produced by RAFT polymerization : application as a very efficient dispersant of CaCO₃, kaolin, and TiO₂ », *Macromolecules*, 2003, 36, 3066).
- 10

- L'invention concerne aussi l'utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau, desdits homopolymères de l'acide acrylique et/ou desdits copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles.
- 15

- L'invention concerne aussi l'utilisation comme agents de dispersion de matières minérales dans l'eau, desdits homopolymères de l'acide acrylique et/ou desdits copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles.
- 20

L'invention concerne aussi les suspensions aqueuses de matières minérales broyées et/ou cobroyées avec les polymères selon l'invention.

- 25 L'invention concerne aussi les dispersions aqueuses de matières minérales dispersées avec les polymères selon l'invention.

- L'invention concerne aussi l'utilisation desdites dispersions et suspensions aqueuses de matières minérales, dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de plastique, de ciment, de céramique, dans des formulations pour le traitement des eaux, des formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage.
- 30

La Demanderesse tient à préciser ici que tout dispersant utilisé dans le traitement des eaux a également une fonction anti-tartre.

Elle précise également que l'utilisation de cesdites dispersions et suspensions aqueuses dans des formulations plastique passe par une étape de séchage de cesdites dispersions et suspensions, étape bien connue de l'homme du métier.

L'invention concerne aussi l'utilisation directe, comme agent dispersant, des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'invention, dans les formulations papetières, et notamment dans les saucés de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de ciment, de céramique, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques, et dans des boues de forage.

L'invention concerne aussi les formulations papetières, et notamment les saucés de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de plastique, de ciment, de céramique, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques et les boues de forage, obtenues par utilisation dans lesdites formulations des dispersions et suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention.

L'invention concerne enfin les formulations papetières, et notamment les saucés de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de ciment, de céramique, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques, et les boues de forage, obtenues par utilisation directe comme agent dispersant dans lesdites formulations des polymères selon l'invention.

Les homopolymères de l'acide acrylique, ainsi que les copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles sont aujourd'hui bien connus comme étant des produits aux applications multiples, notamment dans le domaine des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales comme agents de

dispersion ou comme agents d'aide au broyage, mais aussi comme agent dispersant dans le domaine plus générale des formulations aqueuses telles que notamment celles employées dans le domaine papetier pour la fabrication des sauces de couchage ou de la charge de masse, ou dans le domaine des peintures aqueuses.

5

Obtenir de tels homopolymères et copolymères avec un taux de conversion élevé (notamment supérieurs à 90 %) c'est-à-dire un rendement de réaction optimum, un faible indice de polymolécularité (notamment inférieur à 2,2), une masse moléculaire contrôlée c'est-à-dire la possibilité pour le fabricant d'obtenir la masse moléculaire de son choix, est donc un enjeu de très haute importance pour l'homme du métier.

10

A cet effet, il est bien connu d'utiliser des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée (CRP : Controlled Radical Polymerization), tout en visant les propriétés requises pour les homopolymères et les copolymères ainsi obtenus.

15

Parmi elles, les premières ont été l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) et la NMP (Nitroxide Mediated Polymerization). On s'est néanmoins rendu compte qu'elles n'étaient pas complètement satisfaisantes. Avec l'ATRP, il a été démontré dans le document « Atom-transfer radical polymerization and the synthesis of

20

polymeric materials » (~~Advanced Materials (1998), 10 (12), 901-915~~), que la polymérisation de l'acide acrylique était difficile. En effet, l'acide acrylique réagit rapidement avec le catalyseur, donnant naissance à des composés qui ne permettent pas de contrôler efficacement l'indice de polymolécularité du produit final (voir page 910).

25

Toutefois, le document FR 2 797 633 propose une méthode de polymérisation de monomères acryliques et méthacryliques par cette voie. Cependant, ces documents font apparaître de nouveaux problèmes à l'homme du métier. En effet, le procédé ATRP met en œuvre des catalyseurs à base de sels de cuivre qui engendrent des pollutions non souhaitables ; on va aussi retrouver le cuivre dans les produits synthétisés, ce que ne souhaite pas nécessairement l'homme du métier.

30

Dans le cas de la NMP, d'autres travaux ont montré que le groupement acide était impliqué dans des réactions annexes avec les nitroxides, conduisant à des sous produits de réaction, comme il est décrit dans le document « Rate Enhancement of Living Free-

Radical Polymerizations by an Organic Acid Salt » (Macromolecules (1995), 28(24), 8453-8455). En outre, dans le cas de la synthèse de l'acide polyacrylique à partir de cette technique, il a été montré que le taux de conversion ne suivait pas le degré de polymérisation (« Direct synthesis of controlled poly(styrene-co-acrylic acid)s of various compositions by nitroxide-mediated random copolymerization », Macromol. Chem. Phys. (2003), 204, 2055-2063) : il est donc malaisé d'utiliser cette méthode pour contrôler précisément le degré de polymérisation de l'acide acrylique.

10 L'homme du métier s'est alors orienté vers une autre technique de polymérisation radicalaire contrôlée : la RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfer).

15 Il a d'abord développé des procédés de type RAFT faisant intervenir des agents de transfert fabriqués dans des solvants et des polymères synthétisés eux aussi en présence de solvants.

On connaît ainsi le document EP 0 910 587 qui décrit un procédé de fabrication de composés de formule générale $Z(C=S)SR$, utilisés comme agent de transfert de chaîne dans des procédés de type RAFT, et qui enseigne qu'il faut choisir un solvant approprié en fonction des monomères qu'on souhaite polymériser, comme le montre notamment l'exemple 22, en utilisant le diméthylformamide pour la synthèse de l'acide polyacrylique. De plus, la Demanderesse constate que le taux de conversion est particulièrement faible car égal à 17,5 %.

25 On a continué à étudier cette voie et l'homme du métier dispose aussi aujourd'hui du document « Controlled polymerization of acrylic acid under ^{60}Co irradiation in the presence of dibenzyl trithiocarbonate » (Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry (2001), 39, 3934-3939). Il décrit la polymérisation de l'acide acrylique par la technique RAFT en présence de dibenzyl trithiocarbonate, qui est excité par irradiation au ^{60}Co , puis dilué dans du diméthylformamide. En outre, le dibenzyl trithiocarbonate est préparé en présence de solvant qui doit être évaporé en fin de réaction.

Ce type de procédé présente le double inconvénient de faire intervenir des solvants organiques, tant au niveau de la fabrication de l'agent de transfert, qu'au stade de la polymérisation. Outre le fait qu'ils puissent être dangereux pour l'utilisateur, nuisibles pour l'environnement, ces solvants doivent être éliminés en fin de réaction pour purifier le produit par évaporation, distillation, ou tout autre moyen bien connu par l'homme du métier : le procédé n'en est que plus long et plus onéreux. Il existe donc un besoin indispensable de trouver une solution au problème de la mise au point de procédés ne faisant plus intervenir de solvants organiques, aussi bien lors de la fabrication de l'agent de transfert que lors de la synthèse par voie RAFT des polymères. L'homme du métier examine donc aujourd'hui les documents dont il dispose pour atteindre cet objectif : ceux-ci peuvent être classés en différentes catégories.

L'homme du métier connaît notamment des procédés de fabrication de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles qui mettent en jeu la technologie RAFT et font appel à des agents de transfert particuliers : des xanthates. Cette méthode est désignée dans la littérature par le terme MADIX (Macromolecular Design via Interchange of Xanthates).

Ainsi, le document « Direct synthesis of double-hydrophilic-statistical di- and triblock copolymers comprised of acrylamide and acrylic acid units via the MADIX process » (Macromolecules Rapid Communications (2001), 22, 18, pages 1497-1503) enseigne la synthèse de différents copolymères de l'acide acrylique et de l'acrylamide par cette voie, mettant en oeuvre des xanthates particuliers de formule générale $RS(C=S)OR'$.

Dans cette publication, la synthèse de ces xanthates est réalisée en présence de pyridine, d'éthylène glycol et de dichlorométhane. En outre, il apparaît que les divers copolymères sont fabriqués dans un milieu essentiellement aqueux, mais qui doit nécessairement contenir de l'alcool isopropylique pour dissoudre les xanthates (voir page 1498).

De même, le document WO 98/58974 décrit un procédé de type MADIX pour la synthèse de polymères blocs, à partir de monomères éthyléniquement insaturés, d'un

initiateur de polymérisation radicalaire, et de xanthates. Les exemples 1.1 à 1.12
démontrent que les xanthates sont toujours fabriqués en présence de solvants
organiques. On parvient alors à polymériser l'acide acrylique dans un milieu qui peut
contenir de l'eau, mais obligatoirement un autre solvant tel que l'acétone (exemples
5 2.25 à 2.28).

On connaît également le document WO 02/14535 qui décrit la synthèse de
copolymères blocs de l'acide acrylique et de l'acrylamide par la technique MADIX
10 dans un milieu réactionnel contenant de l'eau et un solvant tel que l'alcool
isopropylique. Le choix du solvant, tel qu'indiqué page 22, permet de réguler certaines
propriétés du polymère comme sa masse moléculaire. Conformément aux techniques
MADIX, les agents de transfert sont des xanthates non hydrosolubles.

15 Au regard du problème posé à l'homme du métier, ces procédés ne sont donc pas
satisfaisants, car si on peut utiliser l'eau dans le milieu de polymérisation, d'autres
solvants organiques y sont encore indispensables. De plus, la synthèse même des
xanthates fait intervenir des solvants autres que l'eau.

20 L'homme du métier se tourne alors vers un autre groupe de procédés de type RAFT,
où la polymérisation de l'acide acrylique est réalisée dans un milieu exclusivement
aqueux.

Ainsi, le document FR 2 821 620 décrit un procédé de polymérisation du type RAFT
25 de l'acide acrylique et de ses sels, dans un système aqueux ou hydro alcoolique,
conduisant à des polymères de faible polymolécularité en utilisant des composés
particuliers du type $RX(C=S)R'$ comme agents de transfert. Il apparaît cependant à la
lecture des exemples que ces agents sont fabriqués en présence de solvant qui est
éliminé par filtration et/ou évaporation (exemple 1 essais 1 à 8).

30

De même, « Functional polymers from novel carboxy-terminated trithiocarbonates as
highly efficient RAFT agents » (Polymer Preprints (2002), 43(2), 122-123) décrit un
procédé de synthèse du S,S' (α,α' acide diméthylacétique) trithiocarbonate par

réaction de CS₂ avec des ions hydroxydes, suivie par une alkylation en présence de chloroforme et d'acétone. Ce produit est utilisé comme agent de transfert pour polymériser des acrylates d'alkyle, l'acide acrylique et le styrène, par une technique RAFT, en présence de solvants tels que l'alcool butylique, l'acétone, un solvant
5 aromatique et l'eau dans le cas précis où on souhaite polymériser l'acide acrylique.

L'homme du métier connaît encore le document WO 03/66685. On y présente la polymérisation par voie RAFT avec un rendement élevé, un faible indice de
10 polymolécularité, et le contrôle des structures obtenues, de polymères et copolymères dans un solvant. L'eau peut être utilisée comme solvant et l'acide acrylique est revendiqué dans la liste des monomères polymérisables. Néanmoins, la synthèse de l'agent de transfert est complexe. Par ailleurs, elle fait intervenir des solvants autres que l'eau et des températures parfois élevées (supérieures à 100 °C). A titre
15 d'illustration, l'exemple 11 décrit la synthèse de naphthyl dithiocarbonylthio, qui fait intervenir (parmi d'autres étapes) une étape de chauffage à 145 °C pendant 4 heures, une étape de dissolution dans l'éthanol à 70 °C, et une étape de purification dans l'acétone et l'hexane.

20 L'homme du métier connaît enfin le document ~~US-6-596-899~~ qui décrit des composés trithiocarbonates particuliers (le S,S' bis (α,α' disubstitué α'' acide acétique) et ses dérivés), permettant de polymériser par voie RAFT des monomères tels que l'acide acrylique. La polymérisation s'effectue en présence éventuelle de solvants comme des alcanes en C₆-C₁₂, le toluène, le chlorobenzène, l'acétone, la DMF, ou l'eau. Ces
25 solvants sont choisis de manière à ne pas se comporter eux-mêmes comme agents de transfert. En revanche, la synthèse des composés trithiocarbonates est réalisée en présence de solvants organiques dans lesquels les composés réagissant sont solubles.

30 Ces documents, s'ils révèlent la possibilité de réaliser des polymérisations de l'acide acrylique par voie RAFT en milieux aqueux ne constituent pas des solutions acceptables au problème posé à l'homme du métier. En effet, les agents de transfert utilisés doivent être systématiquement fabriqués en présence de solvants organiques.

L'homme du métier connaît enfin le document FR 2 842 814. Celui-ci décrit un procédé de polymérisation de type RAFT de l'acide acrylique en solution aqueuse, avec un agent de transfert qui est un sel xanthique α -substitué β -carboxylé synthétisé in-situ dans la solution aqueuse. C'est à sa connaissance le seul document où la polymérisation de l'acide acrylique et la fabrication des agents de transfert ne font pas intervenir de solvants organiques. Mais cette solution demeure problématique. En effet, les sels xanthiques dégagent une odeur nauséabonde, qu'on retrouve au niveau du polymère synthétisé. Cette odeur constitue un problème, autant pour le personnel qui est amené à fabriquer lesdits polymères, que pour l'utilisateur final.

Il existe donc un besoin évident pour l'homme du métier de fabriquer par voie RAFT, sans utiliser de solvants organiques, sans mettre en jeu des sels xanthiques odorants, des homopolymères de l'acide acrylique et des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles.

Cette nécessité est renforcée par de récents travaux qui démontrent, pour la première fois, que l'acide polyacrylique synthétisé par la technique RAFT s'avère être extrêmement efficace comme agent de dispersion de matières minérales dans l'eau : « Synthesis and characterization of poly(acrylic acid) produced by RAFT polymerization : application as a very efficient dispersant of CaCO_3 , kaolin, and TiO_2 » (Macromolecules 2003, 36, 3066-3077). En effet, cette efficacité au niveau de la dispersion était bien connue pour l'acide polyacrylique en tant que tel, mais n'avait jamais été démontrée dans le cas d'un homopolymère obtenu par la technique RAFT.

Cependant le seul enseignement global qu'indique ce document est que la diminution de l'indice de polymolécularité de l'agent dispersant est un facteur important dans la mise en dispersion de charges minérales telles que le dioxyde de titane, le carbonate de calcium ou le kaolin.

En effet, ce document fait état d'une part de phénomènes d'adsorption compliqués pour le carbonate de calcium et le kaolin (page 3076 lignes 5-7) et d'autre part de conditions de synthèse non satisfaisantes pour l'homme du métier : la polymérisation de l'acide acrylique est réalisée en présence de méthanol, d'éthanol, de propanol-2 ou

de dioxanne, avec tous les problèmes de compétition potentiellement existant entre le solvant et l'agent de transfert.

5 A ce stade, la Demanderesse a poursuivi ses recherches, et a trouvé de manière
surprenante des nouveaux homopolymères de l'acide acrylique et des nouveaux
copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles fabriqués
par voie RAFT, sans utiliser de solvants organiques, sans mettre en jeu des sels
xanthiques odorants, et disposant de groupes carboxyliques en bout de chaîne
10 répondant à la formule (I), en mettant au point un procédé de polymérisation
radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, qui met en œuvre des agents de
transfert non odorants et fabriqués dans l'eau. Ces nouveaux polymères possèdent un
taux de conversion supérieur à 90 %, un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 et
contiennent en bout de chaîne un motif qui répond à la formule (I).

15 A ce stade, la Demanderesse tient à indiquer les techniques de mesure de ces
différentes grandeurs, qui seront les mêmes dans toute la suite de la présente demande.
Le taux de conversion est mesuré par chromatographie liquide à haute performance
(HPLC). Dans cette méthode, les composants constitutifs du mélange sont séparés sur
une phase stationnaire, et détectés par un détecteur UV. Après étalonnage du détecteur,

20 on peut à partir de l'aire du pic correspondant au composé acrylique obtenir la quantité
d'acide acrylique résiduel. Cette méthode fait partie de l'état de l'art, et est décrite dans
de nombreux ouvrages de référence, comme, par exemple, dans le manuel « Chimie
Organique Expérimentale », par M. Chavanne, A. Julien, G. J. Beaudoin, E. Flamand,
deuxième Edition, Editions Modulo, chapitre 18, pages 271-325.

25

La masse moléculaire moyenne en poids ainsi que l'indice de polymolécularité sont
déterminés en milieux aqueux par une méthode chromatographique par perméation de
gel (GPC) ayant pour étalon une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fournis
par Polymer Standard Service sous les références PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA
30 4K et PAA 3K.

La Demanderesse précise à ce niveau que l'étalonnage polyacrylate est choisi car il lui
paraît le mieux adapté pour des polymères acryliques et que les résultats obtenus

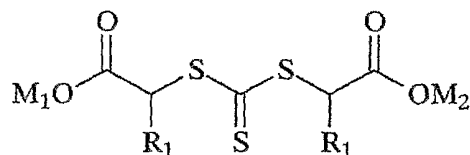
dépendent du type d'étalonnage utilisé, particulièrement pour l'indice de polymolécularité.

De plus, les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon l'invention possèdent un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 et s'avèrent être enfin des agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage ainsi que des agents de dispersion très efficaces pour les suspensions aqueuses de matières minérales.

10

L'objet de l'invention concerne les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, obtenus par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, utilisant comme agent de transfert des composés de formule (I') :

20



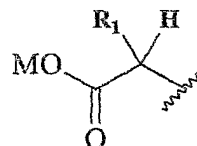
- où R₁ désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M₁ et M₂ désignent l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

25

Ces homopolymères de l'acide acrylique et/ou ces copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles ont un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 tout en contenant en bout de chaîne un motif qui répond à la formule (I) :

30

12



- 5 - où R_1 désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M désigne l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin, et sont identiques ou différents.

10 Un autre objet de l'invention est l'utilisation desdits homopolymères de l'acide acrylique et/ou desdits copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau.

15 Un autre objet de l'invention est l'utilisation desdits homopolymères de l'acide acrylique et/ou desdits copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles, comme agents de dispersion de matières minérales dans l'eau. La Demanderesse précise ici que tous les dispersants connus de l'homme du métier ne sont pas nécessairement des agents d'aide au broyage.

20 Un autre objet de l'invention concerne lesdites dispersions et suspensions aqueuses de matières minérales.

25 Un autre objet de l'invention est l'utilisation desdites dispersions et suspensions de matières minérales dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de plastique, de ciment, de céramique, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage.

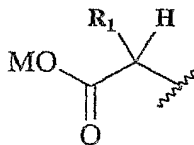
30 Un autre objet de l'invention est l'utilisation directe, comme agent dispersant, des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'invention, dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des

formulations de peinture, de ciment, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques, céramiques et dans des boues de forage.

- 5 Un autre objet de l'invention concerne les formulations papetières, et notamment les sauces de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de plastique, de ciment, de céramique, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques, et les boues de forage, obtenues par utilisation dans lesdites formulations des dispersions et suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention.

Un dernier objet de l'invention concerne les formulations papetières, et notamment les sauces de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de ciment, de céramique, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques et les boues de forage, obtenues par utilisation directe dans lesdites formulations des polymères selon l'invention comme agent dispersant.

Ainsi, l'objet de l'invention concerne les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique obtenus par un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau, et caractérisés en ce qu'ils ont un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 et contiennent en bout de chaîne un motif qui répond à la formule (I) :



- où R₁ désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;

- et où M désigne l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un cation alcalin.

5 Les amines sont choisies parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine.

Les cations alcalins sont choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium.

10

De manière préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M désigne l'atome d'hydrogène, le sodium ou le potassium.

15 De manière plus préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, M désigne l'atome d'hydrogène ou le sodium.

De manière encore plus préférentielle, R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et M désigne l'atome d'hydrogène ou le sodium.

20 ~~De manière encore plus préférentielle, R_1 est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M désigne l'atome d'hydrogène ou le sodium.~~

De manière encore plus préférentielle, R_1 est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M désigne le sodium.

25

Les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'invention sont aussi caractérisés en ce que les monomères hydrosolubles sont choisis parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, maléique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement
30 neutralisée, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-

hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide styrène sulfonique ainsi que tous leurs sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, le n-méthylolacrylamide, le n-acryloylmorpholine, le méthacrylate d'éthylène glycol, l'acrylate d'éthylène glycol, le méthacrylate de propylène glycol, l'acrylate de propylène glycol, l'acrylate de méthoxy polyéthylène glycol, le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol, l'acide propène phosphonique, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthyldiallylchlorure d'ammonium, ainsi que leurs mélanges.

15

Les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles obtenus selon l'invention, sont aussi caractérisés en ce qu'ils présentent une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) comprise entre 1000 g/mole et 100 000 g/mole, préférentiellement entre 1000 g/mole et 50 000 g/mol, très préférentiellement entre 1000 g/mole et 30 000 g/mole, de manière extrêmement préférentielle entre 1000 g/mole et 20 000 g/mole, selon la méthode précédemment décrite.

25 Les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles obtenus selon l'invention, sont aussi caractérisés en ce qu'ils présentent un taux de conversion supérieur à 90 %, préférentiellement supérieur à 95 %, et très préférentiellement supérieur à 99 %.

30 Ces homopolymères et/ou ces copolymères selon l'invention sont soit sous leur forme acide, c'est-à-dire non neutralisée, soit partiellement ou totalement neutralisés par un ou plusieurs agents de neutralisation monovalents, divalents, trivalents ou de valence plus élevée ou leurs mélanges.

Les agents de neutralisation monovalents sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que par exemple les éthanolamines, la mono et
5 diéthylamine ou encore la cyclohexylamine.

Les agents de neutralisation divalents, trivalents ou de valence plus élevée sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que
10 parmi les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par certains composés contenant des cations de valence plus élevée.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau, des homopolymères de l'acide
15 acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique, selon l'invention.

La Demanderesse précise que l'opération de broyage de la substance minérale à affiner consiste à broyer la substance minérale avec un corps broyant en particules très fines dans un milieu aqueux contenant l'agent d'aide au broyage. De manière différente,
20 ~~l'opération de dispersion consiste à mettre en suspension dans l'eau la matière~~
minérale, en présence d'agent dispersant, pour obtenir ainsi une suspension stable dans le temps et ce, sans réduction de taille des particules.

Par ailleurs, le Demanderesse précise aussi que l'opération de cobroyage consiste à
25 broyer un mélange d'au moins 2 charges minérales.

Ainsi, à la suspension aqueuse de la substance minérale à broyer, on ajoute le corps broyant de granulométrie avantageusement comprise entre 0,20 et 4 millimètres. Le corps broyant se présente en général sous la forme de particules de matériaux aussi
30 divers que l'oxyde de silicium, l'oxyde d'aluminium, l'oxyde de zirconium ou de leurs mélanges, ainsi que les résines synthétiques de haute dureté, les aciers, ou autres. Un exemple de composition de tels corps broyants est donné par le brevet FR 2 303 681 qui décrit des éléments broyants formés 30 % à 70 % en poids d'oxyde de zirconium,

0,1 % à 5 % d'oxyde d'aluminium et de 5 à 20 % d'oxyde de silicium.

5 Le corps broyant est de préférence ajouté à la suspension en une quantité telle que le rapport en poids entre ce matériau de broyage et la substance minérale à broyer soit d'au moins 2/1, ce rapport étant de préférence compris entre les limites 3/1 et 5/1.

10 Le mélange de la suspension et du corps broyant est alors soumis à l'action mécanique de brassage, telle que celle qui se produit dans un broyeur classique à micro-éléments.

Le temps nécessaire pour aboutir à la finesse souhaitée de la substance minérale après broyage sera défini par l'homme du métier selon la nature et la quantité des substances minérales à broyer, et selon le mode d'agitation utilisé et la température du milieu pendant l'opération de broyage.

15 L'utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau, des polymères selon l'invention est également caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin
20 ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de
25 calcium ou talc-dioxyde de titane. Ces matières minérales sont préférentiellement un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

L'utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales dans l'eau des polymères selon l'invention est également caractérisée en ce
30 qu'on met en oeuvre de 0,05 % à 5 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales, et encore plus particulièrement de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation comme agents dispersants de matières minérales dans l'eau, des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles, selon l'invention.

- 5 L'utilisation comme agents dispersants de matières minérales dans l'eau, des polymères selon l'invention est également caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme
- 10 les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane.
- 15 Ces matières minérales sont préférentiellement un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

L'utilisation comme agents dispersants de matières minérales dans l'eau des polymères selon l'invention est également caractérisée en ce qu'on met en oeuvre de 0,05 % à

- 20 5 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales, et encore plus particulièrement de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

- Un autre objet de l'invention concerne les suspensions et les dispersions aqueuses de
- 25 matières minérales obtenus par utilisation des polymères selon l'invention.

- Les suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention sont caractérisées en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin
- 30 ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou

encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane. Ces matières minérales sont préférentiellement un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

5 Les dispersions aqueuses de matières minérales selon l'invention sont caractérisées en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin,
10 ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane. Ces matières minérales sont préférentiellement un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

15 Les suspensions et les dispersions aqueuses de matières minérales selon l'invention sont caractérisées en ce que qu'elles contiennent de 0,05 % à 5 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales, et encore plus particulièrement de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par
20 rapport au poids sec de matières minérales.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation des dispersions et des suspensions aqueuses de matières minérales selon l'invention, dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations
25 de peinture, de plastique, de céramique, de ciment, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation directe comme agents dispersants, dans
30 les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de céramique, de ciment, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage, des polymères obtenus selon l'invention.

- Cette utilisation directe dans les formulations papetières, et notamment dans les sauces de couchage et les charges de masse, dans des formulations de peinture, de plastique, de ciment, dans des formulations pour le traitement des eaux, dans des formulations détergentes, cosmétiques et dans des boues de forage, des polymères selon l'invention
- 5 est également caractérisée en ce qu'on met en oeuvre de 0,05 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales, et encore plus particulièrement de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.
- 10 Un dernier objet de l'invention concerne enfin les formulations papetières, et notamment les sauces de couchage et les charges de masse, les formulations de peinture, de plastique, de céramique, de ciment, les formulations pour le traitement des eaux, les formulations détergentes, cosmétiques et les boues de forage, obtenues selon l'invention.
- 15 La portée et l'intérêt de l'invention seront mieux perçus grâce aux exemples suivants qui ne sauraient être limitatifs.

20

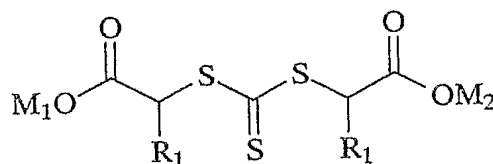
EXEMPLE 1

Cet exemple a pour objet de présenter la synthèse de composés servant à la fabrication des homopolymères et copolymères selon l'invention.

25

Essai n°1

Préparation du composé A de formule :



30

- où R_1 désigne le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone ;
- et M_1 et M_2 désignent l'atome de sodium Na.

Dans un bécher sous agitation magnétique, on pèse :

- 5 - 30 grammes d'eau ;
- 19,5 grammes d'acide 2 bromohexanoïque.

On neutralise le mélange avec une solution de soude à 50 % jusqu'à obtenir un pH égal à 6,5. La température augmente jusqu'à 52 °C. On obtient alors une solution homogène qu'on refroidit à 43 °C.

10

On coule ensuite goutte à goutte et en 20 minutes 30,8 grammes d'une solution aqueuse de trithiocarbonate disodique à 25 %.

15 On laisse réagir pendant 2 heures sous agitation. La réaction de S alkylation est légèrement exothermique et la température augmente jusqu'à 47 °C, alors que le pH s'établit à 10.

On obtient une solution jaune limpide contenant le composé A.

20

EXEMPLE 2

25

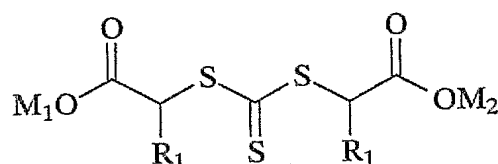
Cet exemple a pour objet d'illustrer l'obtention d'homopolymères de l'acide acrylique selon l'invention, par l'utilisation de composés soufrés dans un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT, dans l'eau.

30 Essai n°2

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 150 grammes d'eau ;
- 50 grammes d'acide acrylique ;
- 17,1 grammes d'une solution à 17,1% contenant le composé de formule (I') :

5



- où R_1 désigne le radical alkyle ayant 1 atome de carbone ;
 - et M_1 et M_2 désignent l'atome de sodium Na.
- 0,4 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

10

15 Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100 °C. On maintient ensuite la température à 95 °C pendant 2 heures. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

Cette solution est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par le sodium.

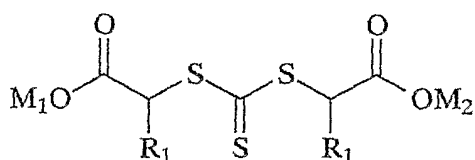
20

Essai n°3

25 Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 300 grammes d'eau ;
- 100 grammes d'acide acrylique ;
- 34 grammes d'une solution contenant le composé de formule (I') :

30



- 5
- où R_1 désigne le radical alkyle ayant 1 atome de carbone ;
 - et M_1 et M_2 désignent l'atome de sodium Na.

- 0,8 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

10 Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100 °C. On maintient ensuite la température à 95 °C pendant 2 heures.

On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

15

Cette solution est neutralisée avec un mélange molaire de 30 % de chaux et de 70 % de soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé à 30 % par le calcium et à 70 % par le sodium.

20

Essai n°4

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

25

- 150 grammes d'eau ;
- 50 grammes d'acide acrylique ;
- 17,07 grammes de la solution de l'essai n°1 contenant le composé A ;
- 0,4 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

30

Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100 °C.

On maintient ensuite la température à 95 °C pendant 2 heures. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

5

Cette solution est neutralisée avec un mélange molaire de 30 % de chaux et de 70 % de soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé à 30 % par le calcium et à 70 % par le sodium.

10

Essai n°5

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

15

- 300 grammes d'eau ;
- 100 grammes d'acide acrylique ;
- 23,9 grammes de la solution de l'essai n°1 contenant le composé A ;
- 0,56 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

20

Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100 °C. On maintient ensuite la température à 95 °C pendant 2 heures. On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.

25

Cette solution est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par le sodium.

30

Essai n°6

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 300 grammes d'eau ;
- 100 grammes d'acide acrylique ;
- 16,8 grammes de la solution de l'essai n°1 ;
- 5 - 1,04 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100 °C. On maintient ensuite la température à 95 °C pendant 2 heures. On obtient alors une
10 solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à température ambiante.
Cette solution est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par le sodium.

15 Essai n°7

Dans un réacteur de 1 litre muni d'une agitation mécanique et d'un chauffage de type bain d'huile, on introduit :

- 20 - 300 grammes d'eau ;
- 100 grammes d'acide acrylique ;
- 18,6 grammes de la solution de l'essai n°1 contenant le composé A ;
- 0,44 grammes d'un initiateur de polymérisation 4,4' azobis (4- cyano pentanoïque) commercialisé par la société Aldrich sous le nom V501.

25

Sous agitation, on chauffe le mélange jusqu'à une température égale à 100 °C. On maintient ensuite la température à 95 °C pendant 2 heures.

On obtient alors une solution limpide, légèrement orangée, qu'on refroidit à
30 température ambiante.

Cette solution est neutralisée avec de la soude jusqu'à pH = 8,5 ; on obtient alors une solution qui contient un homopolymère de l'acide acrylique neutralisé par le sodium.

- Pour l'ensemble des essais n° 2 à 7, on détermine le taux de conversion du polymère par HPLC, sa masse moléculaire en poids (M_w) et son indice de polymolécularité par GPC, ainsi que la présence du motif de formule (I) en bout de chaîne des polymères grâce aux méthodes qui ont été préalablement exposées et par la mise en œuvre pour
- 5 l'analyse HPLC d'un ensemble HPLC de marque Philips référence PU 4100 doté d'un détecteur UV/visible référence PU 4110, pour l'analyse GPC d'un appareillage GPC de marque Waters constitué d'une pompe Waters 515, d'une ou deux colonnes Ultrahydrogel linéaires 7,8mm x 30 cm (diamètre de pores de 120 à 2000 Å) avec une précolonne de garde et un réfractomètre Waters référencé 410, et enfin pour l'analyse
- 10 MALDI TOF un appareillage temps de vol dénommé Voyager-DE STR de PerSeptive Biosystems utilisant un laser à azote (337nm) et un voltage d'accélération de 20kV.

Les résultats correspondants sont regroupés dans le tableau 1.

Essai n°	M	M_w	I_p	T_c (%)
2	Na	6800	1,60	99,1
3	30 % Ca 70 % Na	6300	1,55	99,2
4	30 % Ca 70 % Na	6700	1,72	99,8
5	Na	8000	2,10	99,6
6	Na	11 800	1,95	98,9
7	Na	9600	2,04	99,0

15

Tableau 1 : caractéristiques des homopolymères de l'acide acrylique selon l'invention avec :

- 20 M : nature du système de neutralisation
 M_w : masse moléculaire en poids (en g/mole)
 I_p : indice de polymolécularité
 T_c : taux de conversion (en %)

- 25 Les essais n° 2 à 7 démontrent qu'on a pu obtenir, des homopolymères de l'acide acrylique selon l'invention qui possèdent un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 et un taux de conversion supérieur à 98 %, ainsi qu'un motif de formule (I) en bout de chaîne.

EXEMPLE 3

Cet exemple illustre la mise en œuvre d'un polymère selon l'invention comme agent d'aide au broyage de matière minérale et plus particulièrement de carbonate de calcium. Cet exemple illustre également l'obtention de suspensions aqueuses de carbonate de calcium selon l'invention.

Il est également à noter que ces suspensions de carbonate de calcium selon l'invention sont affinées, fortement concentrées en matière minérale et facilement manipulables par l'utilisateur final c'est-à-dire facilement utilisables aussi bien pour le couchage du papier que pour la charge de masse du papier.

Pour ce faire, on a préparé une suspension aqueuse à partir de carbonate de calcium provenant du gisement d'Orgon (France), de diamètre médian de l'ordre de 7 micromètres.

La suspension aqueuse a une concentration en matière sèche de 76 % en poids par rapport à la masse totale.

L'agent d'aide au broyage est introduit dans cette suspension selon les quantités indiquées dans le tableau ci-après, exprimées en pour cent en poids sec par rapport à la masse de carbonate de calcium sec à broyer.

La suspension circule dans un broyeur du type Dyno-Mill™ à cylindre fixe et impulseur tournant, dont le corps broyeur est constitué par des billes de corindon de diamètre compris dans l'intervalle 0,6 millimètre à 1,0 millimètre.

Le volume total occupé par le corps broyeur est de 1 150 centimètres cubes tandis que sa masse est de 2 900 g.

La chambre de broyage a un volume de 1 400 centimètres cubes.

La vitesse circonférentielle du broyeur est de 10 mètres par seconde.

La suspension de carbonate de calcium est recyclée à raison de 18 litres par heure.

La sortie du broyeur Dyno-Mill™ est munie d'un séparateur de mailles 200 microns permettant de séparer la suspension résultant du broyage et le corps broyant.

La température lors de chaque essai de broyage est maintenue à 60°C environ.

5

A la fin du broyage (T_0), on récupère dans un flacon un échantillon de la suspension pigmentaire.

10

On détermine la granulométrie des suspensions à l'aide d'un granulomètre Sédigraph™ 5100 de la société Micromeritics. On calcule ensuite la demande en dispersant définie comme le % en poids de polymère sec utilisé, par rapport au poids sec de charges minérales et ce, pour obtenir une granulométrie donnée. Pour l'ensemble des essais 8 à 11, cette granulométrie est fixée de telle manière à ce que 80 % des particules aient un diamètre moyen inférieur à 1 μm .

15

La viscosité Brookfield™ de la suspension est mesurée à l'aide d'un viscosimètre Brookfield™ type RVT, à une température de 25°C et des vitesses de rotation de 10 tours par minute et 100 tours par minute avec le mobile adéquat. La lecture de la viscosité est effectuée après une minute de rotation. On obtient ainsi la viscosité

20

initiale de la suspension à $T=0$. Après un temps de repos de 8 jours, la viscosité est à nouveau mesurée : c'est la viscosité à $T=8$ jours avant agitation. La même mesure de viscosité est réalisée après avoir agité la suspension pendant 5 minutes : c'est la viscosité à $T=8$ jours après agitation.

25

Essai n° 8

30

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,06 % en poids sec, par rapport au poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate, obtenu par un procédé classique de polymérisation radicalaire, de poids moléculaire égal à 5600 g/mole, d'indice de polymolécularité égal à 2,4 (tels que déterminés par les méthodes précédemment décrites) et neutralisé par un mélange calcium-sodium dans un rapport molaire égal à 30/70.

Essai n° 9

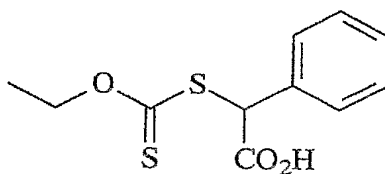
Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,04 % en poids sec, par rapport au
5 poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate, obtenu par un procédé de
polymérisation radicalaire de type RAFT, mettant en œuvre le dibenzyl
trithiocarbonate comme agent de transfert, et polymérisé dans l'éthanol selon la
méthode décrite dans la demande de brevet française FR 2 821 620. Il s'agit d'un
10 polyacrylate de poids moléculaire égal à 5955 g/mole, d'indice de polymolécularité
égal à 1,95 (tels que déterminés par les méthodes précédemment décrites) et neutralisé
par un mélange calcium-sodium dans un rapport molaire égal à 30/70.

Essai n° 10

15

Cet essai illustre l'art antérieur et met en œuvre 1,00 % en poids sec, par rapport au
poids sec de carbonate de calcium, d'un polyacrylate, obtenu par un procédé de
polymérisation radicalaire contrôlée dans l'eau, mettant en œuvre un xanthate
carboxylé de formule :

20



Le polymère fabriqué est un polyacrylate de poids moléculaire égal à 7725 g/mole,
25 d'indice de polymolécularité égal à 2,00 (tels que déterminés par les méthodes
précédemment décrites) et neutralisé par un mélange calcium-sodium dans un rapport
molaire égal à 30/70.

30 Essai n°11

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polyacrylate selon l'invention de l'essai n°4.

5 Essai n°12

Cet essai illustre l'invention et met en œuvre le polyacrylate selon l'invention de l'exemple n°3.

- 10 Les caractéristiques des polymères utilisés (poids moléculaire, indice de polymolécularité, taux de conversion), la demande en polymère correspondante, ainsi que les différentes viscosités Brookfield™ mesurées, sont consignées dans le tableau 2.

n° essai	Art Ant. / Inv.	Polymère			% en disp.	Viscosité Brookfield™ (mPa.s)					
						T=0		8 jours AVAG		8 jours APAG	
		Ip	Mw	Tc		10 t/min	100 t/min	10 t/min	100 t/min	10 t/min	100 t/min
8	Art Ant.	2,4	5600	> 99	1,07	2170	668	9413	1705	2423	794
9	Art Ant.	1,95	5955	99,5	1,04	1724	498	3610	935	1454	464
10	Art Ant.	2,00	7725	99	1,00	1693	522	6439	1384	1678	533
11	Inv.	1,72	6700	99,8	0,96	1313	376	2196	648	1290	395
12	Inv.	1,55	6300	99,2	0,99	951	308	1475	521	729	253

15

Tableau 2 : utilisation comme agents d'aide au broyage de polyacrylates de l'art antérieur et de polyacrylates selon l'invention

- 20 I_p : indice de polymolécularité
- M_w : poids moléculaire (en g/mole)
- T_c : taux de conversion (en %)
- % en disp. : demande en dispersant (% en poids de polymère sec / poids sec de charges)

Les résultats du tableau 2 démontrent que les polymères selon l'invention ont des indices de polymolécularité bien inférieurs à 2,2 et inférieurs dans tous les cas à ceux des polymères de l'art antérieur. De même, les taux de conversion des polymères selon l'invention sont systématiquement supérieurs à ceux des polymères de l'art antérieur.

5

On démontre ainsi que les polymères selon l'invention sont plus monodisperses que ceux de l'art antérieur.

10

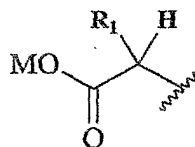
De plus, la demande en polymère selon l'invention est toujours inférieure à la demande en polymère de l'art antérieur : ceci représente un net avantage pour l'utilisateur final.

15

Enfin, les suspensions de charges minérales fabriquées avec les polymères selon l'invention sont plus stables dans le temps que celles obtenues à partir des polymères de l'art antérieur : les polymères selon l'invention sont donc plus efficaces que ceux de l'art antérieur.

REVENDICATIONS

- 1 - Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec
5 des monomères hydrosolubles caractérisés en ce qu'ils ont un indice de polymolécularité inférieur à 2,2 déterminé en milieux aqueux par une méthode chromatographique par perméation de gel (GPC) ayant pour étalon une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fourni par Polymer Standard Service sous les références PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K et PAA 3K, et contiennent en bout
10 de chaîne un motif qui répond à la formule (I) :



15

- où R₁ désigne un radical alkyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone, un radical aromatique éventuellement substitué par une chaîne alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- et où M désigne l'atome d'hydrogène, un sel d'amine, l'ammonium ou un
20 cation alcalin.

20

- 2 - Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 1, caractérisés en ce que les amines sont choisies parmi les amines primaires, secondaires ou tertiaires aliphatiques
25 et/ou cycliques telles que la stéarylamine, les éthanolamines (mono-, di-, triéthanolamine), la mono et diéthylamine, la cyclohexylamine, la méthylcyclohexylamine, l'amino méthyl propanol, la morpholine.
- 3 - Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec
30 des monomères hydrosolubles selon la revendication 1, caractérisés en ce que les cations alcalins sont choisis parmi le sodium, le potassium, le lithium.

4 – Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, et M désigne l'atome d'hydrogène, le sodium ou le potassium.

5 – Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 4, caractérisés en ce que R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 6 atomes de carbone, M désigne l'atome d'hydrogène ou le sodium.

6 – Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 5, caractérisés en ce que R_1 est un radical alkyle ayant de 2 à 4 atomes de carbone, et M désigne l'atome d'hydrogène ou le sodium.

7 – Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 6, caractérisés en ce que R_1 est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M désigne l'atome d'hydrogène ou le sodium.

8 – Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 7, caractérisés en ce que R_1 est le radical alkyle ayant 4 atomes de carbone, et M désigne le sodium.

9 - Copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisés en ce que les monomères hydrosolubles sont choisis parmi l'acide méthacrylique, l'acide itaconique, maléique, l'acide 2-acrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 2-méthacrylamido-2-méthyl-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide 3-méthacrylamido-2-hydroxy-1-propane sulfonique sous forme acide ou partiellement neutralisée, l'acide allylsulfonique, l'acide méthallylsulfonique, l'acide allyloxybenzène sulfonique, l'acide

méthallyloxybenzène sulfonique, l'acide 2-hydroxy-3-(2-propényloxy)propane sulfonique, l'acide 2-méthyl-2-propène-1-sulfonique, l'acide éthylène sulfonique, l'acide propène sulfonique, l'acide styrène sulfonique ainsi que tous leurs sels, l'acide vinyl sulfonique, le méthallylsulfonate de sodium, l'acrylate ou méthacrylate de sulfopropyle, le sulfométhylacrylamide, le sulfométhylméthacrylamide ou encore
5 parmi l'acrylamide, le méthylacrylamide, le n-méthylolacrylamide, le n-acryloylmorpholine, le méthacrylate d'éthylène glycol, l'acrylate d'éthylène glycol, le méthacrylate de propylène glycol, l'acrylate de propylène glycol, l'acrylate de méthoxy polyéthylène glycol, le méthacrylate de méthoxy polyéthylène glycol, l'acide
10 propène phosphonique, le phosphate d'acrylate ou méthacrylate d'éthylène ou propylène glycol ou bien encore parmi la vinylpyrrolidone, le méthacrylamido propyl triméthyl ammonium chlorure ou sulfate, le méthacrylate de triméthyl ammonium éthyl chlorure ou sulfate, ainsi que leurs homologues en acrylate et en acrylamide quaternisés ou non et/ou le diméthyldiallylchlorure d'ammonium, ainsi que leurs
15 mélanges.

10 - Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisés en ce qu'ils présentent une masse moléculaire moyenne en poids (M_w) comprise entre 1000
20 g/mole et 100 000 g/mole, préférentiellement entre 1000 g/mole et 50 000 g/mole, très préférentiellement entre 1000 g/mole et 30 000 g/mole, de manière extrêmement préférentielle entre 1000 g/mole et 20 000 g/mole, déterminée en milieux aqueux par une méthode chromatographique par perméation de gel (GPC) ayant pour étalon une série de 5 étalons de polyacrylate de sodium fourni par Polymer Standard Service sous
25 les références PAA 18K, PAA 8K, PAA 5K, PAA 4K et PAA 3K.

11 - Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisés en ce qu'ils présentent un taux de conversion supérieur à 90 %, préférentiellement supérieur
30 à 95 %, et très préférentiellement supérieur à 99 %, déterminé par chromatographie liquide à haute performance (HPLC), où les composants constitutifs du mélange sont séparés sur une phase stationnaire, et détectés par un détecteur UV ; après étalonnage du détecteur, l'aire du pic correspondant au composé acrylique permet d'obtenir la

quantité d'acide acrylique résiduel.

- 12 - Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisés en ce qu'ils sont soit sous leur forme acide, c'est-à-dire non neutralisée, soit partiellement ou totalement neutralisés par un ou plusieurs agents de neutralisation monovalents, divalents, trivalents ou de valence plus élevée ou leurs mélanges.
- 13 - Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 12, caractérisés en ce que les agents de neutralisation monovalents sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations alcalins, en particulier le sodium et le potassium, ou encore le lithium, l'ammonium, ou bien les amines primaires ou secondaires aliphatiques et/ou cycliques telles que les éthanolamines, la mono et diéthylamine ou encore la cyclohexylamine.
- 14 - Homopolymères de l'acide acrylique et/ou copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 12, caractérisés en ce que les agents de neutralisation divalents, trivalents ou de valence plus élevée sont choisis dans le groupe constitué par les composés contenant des cations divalents alcalino-terreux, en particulier le magnésium et le calcium, ou encore le zinc, de même que parmi les cations trivalents, dont en particulier l'aluminium, ou encore par des composés contenant des cations de valence plus élevée.
- 15 - Utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles, selon l'une des revendications 1 à 14.
- 16 - Utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 15, caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin

ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou
5 encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane.

17 - Utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide
10 acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 16, caractérisée en ce que les matières minérales sont un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

18 - Utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières
15 minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 15 à 17, caractérisée en ce qu'on met en oeuvre de 0,05 % à 5 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

20 19 - Utilisation comme agents d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage de matières minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 18, caractérisée en ce qu'on met en oeuvre de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

25 20 - Utilisation comme agents de dispersion de matières minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles, selon l'une des revendications 1 à 14.

30 21 - Utilisation comme agents de dispersion de matières minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 20, caractérisée en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le

kaolin, le talc, le gypse, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec
5 des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane.

22 - Utilisation comme agents de dispersion de matières minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères
10 hydrosolubles selon la revendication 21, caractérisée en ce que les matières minérales sont un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

23 - Utilisation comme agents de dispersion de matières minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères
15 hydrosolubles selon l'une des revendications 20 à 22, caractérisée en ce qu'on met en oeuvre de 0,05 % à 5 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

20 24 - Utilisation comme agents de dispersion de matières minérales, d'homopolymères de l'acide acrylique et/ou de copolymères de l'acide acrylique avec des monomères hydrosolubles selon la revendication 23, caractérisée en ce qu'on met en oeuvre de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

25 25 - Suspensions aqueuses de matières minérales broyées et/ou cobroyées par l'utilisation comme agent d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage des polymères selon l'une des revendications 15 à 19, caractérisées en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le
30 kaolin, le talc, le gypse, l'oxyde de titane, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les

mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane.

26 - Suspensions aqueuses de matières minérales broyées et/ou cobroyées par l'utilisation comme agent d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage des polymères selon la revendication 25, caractérisées en ce que les matières minérales sont un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

27 - Suspensions aqueuses de matières minérales broyées et/ou cobroyées par l'utilisation comme agent d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage des polymères selon l'une des revendications 25 ou 26 caractérisées en ce qu'on met en œuvre de 0,05 % à 5 % en poids sec des polymères par rapport au poids sec de matières minérales.

28 - Suspensions aqueuses de matières minérales broyées et/ou cobroyées par l'utilisation comme agent d'aide au broyage et/ou d'aide au cobroyage des polymères selon la revendication 27, caractérisées en ce qu'on met en œuvre de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

20

29 - Dispersions aqueuses de matières minérales obtenues par l'utilisation des polymères comme agent dispersant selon l'une des revendications 20 à 24, caractérisées en ce que les matières minérales sont choisies parmi le carbonate de calcium naturel ou synthétique, les dolomies, le kaolin, le talc, le gypse, le blanc satin ou encore le trihydroxyde d'aluminium, le mica et le mélange entre elles d'au moins deux de ces charges, comme les mélanges talc-carbonate de calcium, carbonate de calcium-kaolin, ou encore les mélanges de carbonate de calcium avec le trihydroxyde d'aluminium, ou encore les mélanges avec des fibres synthétiques ou naturelles ou encore les co-structures des minéraux comme les co-structures talc-carbonate de calcium ou talc-dioxyde de titane.

30 - Dispersions aqueuses de matières minérales obtenues par l'utilisation des polymères comme agent dispersant selon la revendication 29, caractérisées en ce que

les matières minérales sont un carbonate de calcium choisi parmi le marbre, la calcite, la craie ou leurs mélanges.

5

31 - Dispersions aqueuses de matières minérales obtenues par l'utilisation des polymères comme agent dispersant selon l'une des revendications 29 ou 30 caractérisées en ce qu'on met en œuvre de 0,05 % à 5 % en poids sec des polymères par rapport au poids sec de matières minérales.

10

32 - Dispersions aqueuses de matières minérales obtenues par l'utilisation des polymères comme agent dispersant selon la revendication 31, caractérisées en ce qu'on met en œuvre de 0,1 % à 3 % en poids sec des polymères selon l'invention par rapport au poids sec de matières minérales.

15

33 - Utilisation des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 32, dans les formulations papetières, telles que dans la formulation des sauces de couchage et de la charge de masse.

20

34 - Utilisation des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 32, dans les formulations de peinture.

35 - Utilisation des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 32, dans les formulations plastique.

25

36 - Utilisation des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 32 dans des formulations de ciment.

30

37 - Utilisation des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 32, dans des formulations céramiques.

38 - Utilisation des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 32, dans des formulations détergentes

39 - Utilisation des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 32, dans des formulations pour le traitement des eaux.

5

40 - Utilisation des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 32, dans des boues de forage.

10

41 - Utilisation des suspensions et des dispersions aqueuses de matières minérales selon l'une des revendications 25 à 32, dans des formulations cosmétiques.

15

42 - Utilisation directe comme agent dispersant des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon une des revendications 1 à 14, dans les formulations papetières, telles que dans la formulation des sauces de couchage et de la charge de masse.

20

43 - Utilisation directe comme agent dispersant des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon une des revendications 1 à 14, dans les formulations de peinture.

25

44 - Utilisation directe comme agent dispersant des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon une des revendications 1 à 14, dans des formulations de ciment.

30

45 - Utilisation directe comme agent dispersant des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon une des revendications 1 à 14, dans des formulations céramiques.

46 - Utilisation directe comme agent dispersant des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon une des revendications 1 à 14, dans des formulations pour le traitement des eaux.

- 47 – Utilisation directe comme agent dispersant des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon une des revendications 1 à 14, dans des formulations détergentes.
- 5
- 48 – Utilisation directe comme agent dispersant des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon une des revendications 1 à 14, dans des boues de forage.
- 10
- 49 – Utilisation directe comme agent dispersant des homopolymères de l'acide acrylique et/ou des copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon une des revendications 1 à 14, dans des formulations cosmétiques.
- 15
- 50 – Formulations papetières, telles que formulations de sauces de couchage et de charge de masse, contenant les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 14.
- 20
- 51 – Formulations de peinture, contenant les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 14.
- 25
- 52 – Formulations plastiques, contenant les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 14.
- 30
- 53 – Formulations de ciment, contenant les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 14.
- 54 – Formulations céramiques, contenant les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 14.

- 55 – Formulations pour le traitement des eaux, contenant les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 14.
- 5 56 – Formulations détergentes, contenant les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 14.
- 10 57 – Boues de forage, contenant les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 14.
- 15 58 – Formulations cosmétiques, contenant les homopolymères de l'acide acrylique et/ou les copolymères de l'acide acrylique avec d'autres monomères hydrosolubles selon l'une des revendications 1 à 14.
-



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*03

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 @ W / 270601

Vos références pour ce dossier (facultatif)		BR0134/FR-DIV
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		0608307
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Polymères obtenus par l'utilisation de composés soufres comme agents de transfert pour la polymérisation radicalaire contrôlée de l'acide acrylique et leurs applications.		
LE(S) DEMANDEUR(S) : COATEX S.A.S. 35 rue Ampère Z.I. Lyon Nord 69730 GENAY FRANCE		
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :		
1 Nom		SUAU
Prénoms		Jean-Marc
Adresse	Rue	Le Perrault
	Code postal et ville	69480 LUCENAY (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		
2 Nom		JACQUEMET
Prénoms		Christian
Adresse	Rue	24 allée Henriette
	Code postal et ville	69005 LYON (FRANCE)
Société d'appartenance (facultatif)		
3 Nom		
Prénoms		
Adresse	Rue	
	Code postal et ville	
Société d'appartenance (facultatif)		
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire)		
Le 28 Juillet 2004 Pour COATEX S.A.S. Eric HESSANT, Le Mandataire (PG n° 9563)		

